

(11) Publication number: 61-026637

(43) Date of publication of application: 05.02.1986

(51) Int.Cl. C08J 7/04

C09D 3/58

5 C09D 3/82

(21) Application number: 59-147980

(71) Applicant: SEIKO EPSON CORP

(22) Date of filing: 17.07.1984

(72) Inventor: KAWASHIMA JUNJI

10

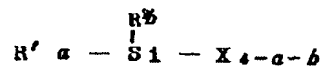
1. Title of the Invention: coating composition and method of preparing the same

2. Scope of Claims for Patent

(1) A coating composition essentially comprising:

A. a hydrolyzate of one or two or more silane compounds represented by the

15 general formula,

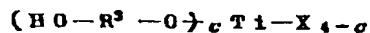


20 wherein R' represents an organic group having an epoxy group, R<sup>2/b</sup> represents a hydrocarbon group having 1 to 4 carbon atoms, X represents an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, an alkoxyalkoxy group, an acyloxy group, or a halogen atom, a represents an integer of 1 to 3, b represents 0 or 1, and a+b is 1, 2, or 3);

B. colloidal silica with a particle diameter of 1 to 100 millimicrons;

C. a titanium alcoholate represented by the general formula,


25



wherein  $R^3$  represents an alkylene group having 3 to 16 carbon atoms or  $\text{--}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{O}}}\text{H}\text{O}\text{H}\text{--}\text{O--}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{O}}}\text{H}\text{O}\text{H}\text{--}\text{O--}$  (wherein  $R^4$  represents a hydrogen atom or a methyl group, and n represents 0 to 5), X is as defined above, and c represents 2, 3, or 4; and

5 D. a salt, a coordination compound, a halide, an acid halide, or a halide peroxide of magnesium.

(2) The coating composition according to claim 1, wherein the component A is contained in an amount of 75 to 25 wt% when calculated as  $\text{R}'\text{--}\overset{\text{C}^{\text{F}}\text{B}}{\underset{|}{\text{S}}}\text{I--}\frac{\text{O--A--B}}{2}$ , the component B is contained in an amount of 75 to 20 wt% when calculated as  $\text{SiO}_2$ , the component C is contained in an amount of 1 to 30 wt% when calculated as  $(\text{H}\text{O--R}^5\text{--O})_c\text{--Ti--O--}\frac{\text{A--B}}{2}$ , and the component D is contained in an amount of 0.01 to 5 wt%.

(3) The coating composition according to claim 1, wherein the epoxy group contained in the component A comprises  $\text{O}\text{H}\text{--}\text{C}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}\text{H}\text{--}$  or a  group.

(4) A method of preparing a coating composition, comprising dissolving and 15 dispersing the components A and B in an organic solvent, hydrolyzing the mixture using an acidic aqueous solution, and adding the components C and D.

(5) The method of preparing a coating composition according to claim 4, wherein the acidic aqueous solution is a diluted solution of hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, or acetic acid, water is used in an amount of 0.6 to 3 equivalent 20 times the amount of groups to be hydrolyzed, and the pH of the coating composition is adjusted to 5.0 to 8.5.

### 3. Detailed Description of the Invention

#### [Technical Field]

25 The present invention relates to a coating composition which is applied to the surface of a transparent plastic material and cured by heating to provide excellent

scratch resistance, chemical resistance, dyeability, and weatherability, and a method of preparing the same.

[Background Art]

Among plastic materials available today, transparent plastic materials such as acryl-based, methacryl-based, viny-based, polycarbonate-based, and aryl-based plastic materials are superior to glass in weight, and properties including impact strength, processability, dyeability, or the like. Due to these advantages, these plastic materials are widely used as optical materials such as lens and transmission glass, instead of inorganic glass. However, these plastic materials are inferior to inorganic glass in scratch resistance and chemical resistance. As a resin which is relatively excellent in scratch resistance, a diethylene glycol bisallylcarbonate resin (hereinafter referred to as “CR=39®”) is known. This resin is also not satisfactory for practical use. To eliminate the defects of these plastic materials, it is effective to provide a polysiloxane-containing layer on a film. Specifically, a combination of a partial condensate of methyltrimethoxysilane and colloidal silica is known (JP-B-52-39691, JP-B-56-18625, JP-A-56-41266, JP-A-56-42649, and JP-A-57-100166). Some of those are commercially available. Curing the combination of the partial condensate of methyltrimethoxysilane and colloidal silica has to be performed at a high temperature for a long period of time. JP-B-55-29102 discloses a coating agent comprising an epoxy-containing organic silane, alkyltrialkoxysilane, or tetralkoxysilane. This coating agent is defective in chemical resistance, in particular, water resistance. To eliminate these defects, a coating composition has been proposed in which a very small amount of a halide or alcoholate of a group IV metal of the periodic table is added to a conventional coating composition (JP-A-58-125764). However, it has been found that the composition is disadvantageous in respect of service life and long-term water resistance. USP 4073967 and USP 4042749 disclose a coating material comprising a mixture of a reactive silane compound and an alkoxide

of a metal such as titanium. JP-B-57-2735 discloses a coating composition comprising a reactive silane, colloidal silica, and a coordination compound of aluminum. To increase the thickness to obtain a sufficient hardness, the film has a tint of yellow, and, depending on the mixing condition of the raw materials, control of the raw material and coating process becomes difficult due to a decrease in service life.

To improve the physical properties, a combination of a reactive silane, colloidal silica, and a specific type of organometallic compound may be useful. For example, JP-A-56-104973 discloses an example of a titanium compound. In this invention, as described in the examples, it is required that the reactive silane be used without hydrolysis. As a result, to obtain a film with increased strength, curing has to be performed at a high temperature for a long time. Therefore, it is hard to say that the reactive silane is suitable for a plastic material. The reason that the reactive silane cannot be hydrolyzed is as follows. When a compound to be combined with the reactive silane and the colloidal silica is an organic titanium compound or an organic zirconium compound, the coating composition is gelated, the film is yellowed, and the service life of the coating composition is shortened to several hours to a couple of days due to water contained in the reaction system or in air. The above combination is not practical when used in plastics.

As described above, although the combination of a silane-based compound and an organic silane-based compound is excellent for use as a coating material to be applied to the surface of plastics to form a film excellent in dyeability and scratch resistance, the combination is not used in practice since the organic titanium compound is not stable in the coating liquid.

#### [Object]

The inventor has found a coating composition which is free from the above problems, and is capable of forming a film which is excellent in scratch resistance, chemical resistance, water resistance, hot water resistance, heat resistance,

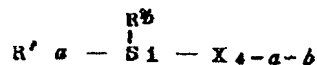
weatherability, and dyeability without impairing the merits of plastics such as light weight, high impact strength, flexibility, and less possibility of breaking into pieces when broken. The inventor also has found a method of forming such a coating composition.

5 An object of the present invention is to provide a coating composition which has a long service life, facilitates process control and quality control, and is capable of forming a film excellent in film properties.

[Summary]

The present invention relates to a coating composition essentially comprising:

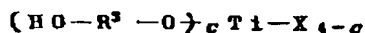
10 A. a hydrolyzate of one or two or more silane compounds represented by the general formula,



15 wherein R' represents an organic group having an epoxy group, R<sup>2/b</sup> represents a hydrocarbon group having 1 to 4 carbon atoms, X represents an alkoxy group having 1 to 6 carbon atoms, an alkoxyalkoxy group, an acyloxy group, or a halogen atom, a represents an integer of 1 to 3, b represents 0 or 1, and a+b is 1, 2, or 3);

B. colloidal silica with a particle diameter of 1 to 100 millimicrons;

20 C. a titanium alcoholate represented by the general formula,



wherein R<sup>3</sup> represents an alkylene group having 3 to 16 carbon atoms or

25  $-\overset{\overset{R^4}{|}}{O} - \underset{\underset{H}{|}}{H} - O - \overset{\overset{R^4}{|}}{O} - \underset{\underset{H}{|}}{H} - O -$  (wherein R<sup>4</sup> represents a hydrogen atom or a methyl group, and n represents 0 to 5), X is as defined above, and c represents 2, 3, or 4; and

D. a salt, a coordination compound, a halide, an acid halide, or a halide peroxide of magnesium.

First, the components A and B are dissolved and dispersed in an organic solvent. The mixture is hydrolyzed by an acidic aqueous solution, followed by addition of the components C and D.

As examples of the epoxy-containing organic silane compound which is the component A of the coating composition according to the present invention,  $\gamma$ -glycydoxypropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -glycydoxypropyltriethoxysilane,  $\gamma$ -glycydoxypropylmethyldimethoxysilane,  $\gamma$ -glycydoxypropylmethyldiethoxysilane, bis( $\gamma$ -glycydoxypropyl)dimethoxysilane, tris( $\gamma$ -glycydoxypropyl)methoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane,  $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethylmethyldimethoxysilane, and  $\beta$ -(3,4-epoxyhexyl)ethylmethyldimethoxysilane can be given. These silane compounds may be used singly or in combination of two or more. A silane compound in which the leaving group has been hydrolyzed or a silane compound which has been partly subjected to dehydration condensation is essentially the same. The coating composition according to the present invention may contain the above-mentioned silane compounds. As the leaving group other than the alkyloxy group, an acyloxy group, an amide group, an aminoxy group, an alkoxyalkoxy group, a vinyloxy group, and a ketooxyoxime can be given. The component A may be hydrolyzed singly, but it is preferred that the component A be hydrolyzed after mixing with the component B described below.

To obtain better effects, the component A is contained in the curable coating composition preferably in an amount of 75 to 25 wt%, more preferably 60 to 25 wt%,

when calculated as  $R' = \frac{a^2b}{a - \frac{1}{2}b - \frac{0.4-a-b}{2}}$ . If the amount of the component A is 75 wt% or

more, the water resistance of the film is lowered. When the amount of the component A is 25 wt% or less, the film produces cracks. The component A serves to allow the film to be elastic, and to improve adhesion between the coating composition and the plastics as the substrate.

5           The colloidal silica with a particle diameter of 1 to 100 millimicrons is prepared by dispersing a high molecular silicic anhydride in a dispersion medium such as water, alcohol, or cellusolve. The colloidal silica is prepared by a known method and commercially available. In the present invention, it is preferred that the colloidal silica with a particle diameter of 5 to 40 millimicrons be used since such colloidal  
10 silica is effective in practice. As the effective dispersion medium, methanol, ethanol, propanol, methyl cellosolve, and ethyl cellosolve are particularly effective. When the colloidal silica is dispersed in water, an excessive amount of a water-soluble organic solvent has to be added.

To obtain better effects, the component B is preferably contained in the curable  
15 coating composition in an amount of 75 to 20 wt%, more preferably 70 to 35 wt%. If the amount of the component B is 75 wt% or more, the film has cracks. When the amount of the component B is 20 wt% or less, the water resistance of the film is lowered. The component B serves to impart the film, which is cured by heating, with hardness, water resistance, and chemical resistance.

20           The concentration of silica contained in the dispersion of the component B is 20 to 35 wt% since the dispersion becomes stable and usable in practice.

Fine particles of silica prepared by the vapor grown process are commercially available. The silica fine particles cannot be dispersed well in the coating composition by the recent technology. If a technique for dispersing the particles  
25 having the same diameter as that of the component B is developed, it is possible to use the silica fine particles instead of the component B.

The above-mentioned component A is dispersed in a diluted aqueous solution

of hydrochloric acid, sulfuric acid, phosphoric acid, or acetic acid after mixing with the component B in the presence of a solvent such as alcohol, cellosolve, ketone, ester, and ether. It is preferred that water be used in an amount of 0.6 to 3 times the equivalent number of the hydrolysis group. The amount of water to be used for hydrolysis is not particularly limited. However, when the water for hydrolysis is present in an amount of 0.6 times or less the equivalent number of the hydrolysis group, heating must be performed at high temperatures for a long time to obtain a film with intended physical properties. On the other hand, when the water for hydrolysis contains water in an amount 3 times or more the equivalent number of the hydrolysis group, there are such problems that the component C which is added after addition of B remains insoluble and the coating composition becomes turbid. As a result, the film cannot have intended physical properties. Accordingly, to improve workability and to facilitate quality control, it is preferred that the water for hydrolysis be used in the above mentioned range.

The titanium compound (component C) is an organic titanium compound having the following two types of substituent. One is a substituent in which 2 to 4 dihydric alcohols are coordinated, the other is a substituent in which 2 to 4 polyethylene glycol and polypropylene glycol with a molecular weight of 300 or less are coordinated. It is not problematic if a halogen atom or a lower alkyl group remains as an unreacted desorption group.

Specific examples of the dihydric alcohol of the titanium residue in the component C include compounds having a hydroxide group at both ends, such as propanediol, butanediol, pentanediol, hexanediol, heptanediol, octanediol, nonanediol, decanediol, dodecanediol, and hexadecanediol, a compound having hydroxide groups at both ends, a compound having at one end a lower alcohol group, and a compound of which the main chain is branched. The number of these substituents tends to decrease as the molecular weight and steric hindrance increases. The average number of the



substituents is 2 to 4.

The main role of the component C is to increase the stability of the coating composition and to prolong the service life of the coating composition. In addition, the component C increases adhesion between the film and the substrate resin contained in the cured film, imparts the film with dyeability which is indispensable for increasing the added value of a product, or increases adhesion to an antireflection film formed of an inorganic vapor deposition film.

To obtain better effects, the component C is contained preferably in an amount of 1 to 30 wt%, and more preferably 5 to 15 wt%, when calculated as  $(R_0 - R^0 - 0) \cdot e^{-\pi(1-0) \frac{4-e}{2}}$ . If the amount of the component C is 1 wt% or less, the intended function cannot be obtained. When the amount of the component C is 30 wt% or more, the film has poor durability due to insufficient hardness.

The magnesium compound added as the component D has an auxiliary function. Specifically, the component D helps the component C to improve the stability of the coating composition. In addition, the component D is important as the latent catalyst which promotes silanol condensation and epoxy ring-opening polymerization during curing by heating. Specifically, when used with the component C, the component D suppresses gelation caused by the silanol condensation at room temperature, and promotes the above reactions during curing by heating, and facilitates shortening of the heating time and lowering of the curing temperature.

Specific examples of the component D include chloride, bromide, and iodide of magnesium, chlorate, bromate, and iodate of magnesium, perchlorates and perbromates of magnesium, organic salts of magnesium such as magnesium acetate, magnesium acetylsalicylate, magnesium benzoate, magnesium formate, magnesium oxalate, and magnesium lactate, magnesium salicylate, and magnesium stearate, magnesium thiocyanate, magnesium acetylacetonate, coordination compounds of acetoacetic acid ester of magnesium, alcoholates of magnesium, and magnesium salts of sulfuric acid,

phosphoric acid, and nitric acid.

The component D is preferably contained in an amount of 0.01 to 5 wt%, preferably 0.01 to 2 wt% based on the solid content of the coating composition. When the amount of the component D is 0.01 wt% or less, the intended effects cannot  
5 be obtained. If the amount is 2 wt% or more, the effects cannot particularly be enhanced, and if the amount is 5% or more, the film is yellowed and curing cannot be performed sufficiently.

The essential components of the coating composition according to the invention are as described above. By selecting the amounts of the components A, B, and C and  
10 type of the substituent, it is possible to change the hardness, dyeability, water resistance, and other physical properties according to application, whereby a film usable in practice can be obtained.

The method of preparing the coating composition is described below. As mentioned above, the components A and B are mixed and dispersed in an appropriate  
15 solvent. To the mixture, a predetermined amount of an acidic aqueous solution is added slowly, and hydrolyzed. Subsequently, the components C and D are added with stirring to obtain a uniform solution. It is required to use an acid solution having a concentration which allows the pH of the coating composition to be 5.0 to 8.5. If the pH is not within this range, the film cannot have a sufficient hardness.  
20 Adjustment of pH can be almost attained by using a predetermined amount of diluted acid described in the present invention. As the other pH adjustors, organic acids such as formic acid, oxalic acid, and tartaric acid, hydroxides such as sodium hydroxide and potassium hydroxide, salts such as sodium carbonate and sodium acetate, and amino acids such as glycine can be given. These pH adjustors may be added as is or added  
25 after diluting with alcohol or the like.

Other than the essential components of the present invention, it is possible to add a leveling agent, a silicone-based surfactant or fluorine-based surfactant as a

slipping agent, a UV ray absorber, and a high molecular stabilizer. General silane coupling agents, a heat-curable epoxy resin, a heat-curable melamine resin, a heat-curable urethane resin, and precursors thereof may be added together with the above-mentioned essential components to form a curable film composition. As

5 examples of the silane coupling agent, tetralkoxysilane such as tetramethoxysilane and tetraethoxysilane, trialkoxysilane such as methyltrimethoxysilane,

vinyltrimethoxysilane, phenyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -chloropropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -morpholinopropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -methacryloxypropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -acryloxypropyltrimethoxysilane,  $\gamma$ -aminopropyltrimethoxysilane,

10  $\beta$ -cyanoethyltrimethoxysilane, and trifluoropropyltrimethoxysilane, and a compound in which one of the alkoxy groups is either methyl or ethyl. The alkoxy group may be an acyloxy group or an alkoxyalkoxy group. As the epoxy resin, glycidyl ethers of a polyvalent alcohol such as ethylene glycol, propylene glycol, glycerine, pentaerythritol, sorbitol, bisphenol A, and catechol, glycidyl esters of a polyvalent  
15 carboxylic acid such as oxalic acid, hexahydrophthalic acid, a polymer or an oligomer containing glycidyl methacrylate, and an epoxy compound obtained by oxidation of polyolefin can be given. Addition of suitable amounts of the above components allows the degree of dyability of the film to be adjusted. It is also possible to allow the coating composition to be multifunctional by adding a pigment as a coloring agent  
20 or fine particles of aluminum or magnetic materials.

The coating composition obtained by the present invention is used after dilution with a suitable solvent. The method of coating is not particularly limited. Usable coating methods include spray coating, dip coating, spinner coating, flow coating, roll coating, and brush coating. It is preferred that the thickness of the film be 1 to 30  
25 microns. When the thickness is 1 micron or less, the film cannot have a sufficient hardness. If the thickness is 30 microns or more, the film has cracks.

The coating composition thus obtained exhibits its effects when applied to

transparent plastics including polystyrene, polymethacrylate, polyvinyl chloride, polyethylene terephthalate, CR-39, a copolymer of styrene and a nucleus-substituted halogenated bisphenol-based monomer, and an allyl resin.

#### [Examples]

5           The present invention will now be described in detail by way of examples, which should not be construed as limiting the scope of the present invention. In the examples, the parts indicate parts by weight.

#### Example 1

##### (1) Synthesis of polyethylene glycol #200 titanate (TPE)

10           A glass flask provided with a reflux apparatus and a stirring apparatus was fully dried by introducing drying nitrogen. Then, 100 parts of dehydration methanol and 98 parts of tetraisopropoxytitanium (Product Name "TPT", manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.) were added and dissolved. While keeping the temperature of the solution at 50°C, 200 parts of polyethylene glycol #200 (sold by Kanto chemical Co.,  
15   Ltd, with an average molecular weight of 200) were added dropwise and heated. Then, reflux was performed for two hours. Subsequently, methanol and isopropanol were distilled off. Further, the mixture was aged at room temperature for a whole day and night, whereby a colorless, transparent liquid was obtained. The mixture was heated at 80°C under a reduced pressure (1 to 2 mmHg) for 15 minutes using a rotary  
20   evaporator to recover low boiling point components and remaining unreacted tetraisopropyltitanium. As a result, 255 parts of a viscous liquid with a slight tint of yellow were obtained. As a result of GPC chromatography and gas chromatography, it was found that the viscous liquid had an average molecular weight of about 700. The determination of the formed isopropyl alcohol revealed that the conversion rate of  
25   a substitution reaction was 80%. By the heat weight measurement, the content of titanium was 13% as converted to TiO<sub>2</sub>. The formed product is referred to as "TPE".

##### (2) Preparation of coating liquid

An Erlenmeyer glass flask with a capacity of 1 l was provided with a stirrer. 400 parts of colloidal silica dispersed in ethanol (Product Name “Oscar 1232”, manufactured by Catalyst & Chemicals Industries Co., Ltd.), 150 parts of  $\gamma$ -gycidoxytrimethoxysilane, and 200 parts of methyl cellosolve were added to the flask. To the resulting mixture, 42 parts of 0.05 N hydrochloric acid were added dropwise with stirring and reacted for 30 minutes. Aging was performed for a whole day and night. Subsequently, 30 parts of TPE obtained above and 1.0 part of magnesium perchlorate were added and dissolved. A slight amount of a silicon-based surfactant was added, and aged for a whole day and night. The mixture was filtered, whereby a coating liquid for dip coating was obtained. The pH of the coating liquid was measured using a pH meter after dissolving and dispersing one part of the coating liquid in 10 parts of pure water. It was found that the pH of the coating liquid was 6.5. The viscosity of the coating liquid was measured using a Brookfield-type viscometer (manufactured by Tokyo Keiki Co., Ltd.), and was found to be 7.5 centipoises (20°C).

### (3) Application and curing

The formed coating liquid was applied by dip coating to CR-39® lens (Product Name “Seiko Plux”, manufactured by Seiko Epson Corporation), which had been washed with alkaline water. The raising rate was 20 cm/min. The lens was cured at 80°C for one hour in a heating and heating kiln. The curing temperature was raised to 110°C for one hour. The lens obtained had a perfect appearance and was excellent in transparency. Analysis of the surface of the film by reflective interference spectrophotometry revealed that the thickness of the film was 3 microns ( $n_d = 1.5$ ).

### (4) Evaluation tests and results

The lens obtained was tested by the following method and evaluated. The results are shown in Table 1.

a) Scratch resistance: #0000 steel wool (Product Name: Bon Star, manufactured by Japan Bon Star Co., Ltd.) was reciprocated 10 times on a 1 cm × 3 cm sample piece

with a load of 1 kg to visually evaluate the scratch conditions.

A: No scratches are formed in the above range.

B: 1 to 10 scratches are formed in the above range.

C: 10 to 50 scratches are formed in the above range.

5 D: A large number of scratches are formed, but part of the surface remains smooth.

E: The surface is no longer smooth due to the formed scratches.

b) Water resistance and chemical resistance: The lens was immersed in water, alcohol, and kerosene for 48 hours, and the surface condition was evaluated.

c) Acid resistance and detergent resistance: The lens was immersed in 0.1 N  
10 hydrochloric acid and an aqueous 5 % solution of a bleaching agent (Product Name: Kitchen Hiter, manufactured by Kao Corporation) for 12 hours, and the surface condition was evaluated.

d) Weatherability: The lens was irradiated with light from a xenon lamp of a fade meter (manufactured by Suga Test Instruments Co., Ltd) for 400 hours, and the surface  
15 condition was evaluated.

e) Adhesion: Adhesion of the film was evaluated by a cross cut tape test according to JISD-0202.

Specifically, the surface of the sample was notched at an interval of 1 mm, whereby 100 pieces of 1 mm × 1 mm grid were formed. Subsequently, a cellophane  
20 adhesive tape (Product Name “Cello Tape”, manufactured by Nichiban Co., Ltd.) was strongly pressed against the surface, and then the tape was peeled off the surface at one time in a direction perpendicular to the surface. The grid to which the film adhered was still adhered as an index for evaluating adhesion.

f) Durability: Providing that the durability is essentially the combination of adhesion  
25 and scratch resistance, the samples which had been evaluated by the tests b) to j) were evaluated by the tests a) to e).

g) Heat resistance (cold-heat cycle property): The sample was exposed to hot air of

80°C for 15 minutes, and left in a cold place of -5°C for 15 minutes. The above was repeated 5 times. The sample was evaluated for appearance and evaluated by test b), and a film with no surface defects was evaluated as “Good”.

h) Dyeability: Using a dispersion dye, the sample was dyed at 80°C for 5 minutes.

5 The fading rate of the lens was measured. The dyeing solution was prepared by dispersing and dissolving 2 g of a dying agent (Product Name: “Seiko Plux Gray D”, manufactured by Seiko Epson Corporation) and 2 g of a dyeing aid (Product Name: Seiko Plux Dyeing Aid, manufactured by Seiko Epson Corporation) in 1 l of pure water. The fading rate was measured by a BPI photometer (manufactured by BPI Co.,  
10 Ltd.).

i) Resistance to hot water: The molded product was immersed in boiling water for 2 hours. The appearance of the molded product and defects of the film were evaluated.

j) Impact strength: Evaluation was performed according to FDA standards specified for glasses. Specifically, a steel ball of about 16.4 g was allowed to fall to the center  
15 portion of the lens (or flat plate), and cracks formed in the lens or defects of the film were evaluated. The test was repeated three times, and a lens with no defects was evaluated as “Good”. The main thickness of the lens was 1.6 mm.

(k) Service life of the coating liquid: After preparing the coating liquid, the coating liquid was applied and cured. Then, the film was evaluated by tests a) to k), and the  
20 period during which the property remained the same was indicated.

## Example 2

### (1) Preparation of coating liquid, application, and curing

An Erlenmeyer flask with a capacity of 1 l was provided with a stirrer. 400 parts of the above-mentioned colloidal silica dispersed in ethanol, 160 parts of  
25  $\gamma$ -glycidoxypolytrimethoxysilane, and 200 parts of isopropanol were added to the flask. To the resulting mixture, 30 parts of 0.05 N hydrochloric acid water were added with stirring and reacted for 30 minutes. Aging was performed for a whole day

and night. Subsequently, 40 parts of octyleneglycoltitanate (Product Name TNi-33, manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.) were added for 30 minutes with vigorous stirring. Then, 1.0 part of magnesium acetylacetonate was added. A slight amount of a silicon-based surfactant was added. The liquid temperature was raised to 40°C, and stirred for 2 hours. After aging, the mixture was filtered, whereby a coating liquid for dip coating was obtained. The pH of the coating liquid after diluting with pure water was 6.5 and the viscosity was 7 centipoises.

In the same manner as in Example 1, the coating liquid was applied to a CR-39® lens and cured. The thickness of the film was 5 microns.

## (2) Evaluation tests and results

The lens obtained was evaluated in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.

### Example 3

#### (1) Synthesis of hexanediol titanate (THX)

In the same manner as in Example 1(1), except that 118 parts of hexanediol were used instead of 200 parts of polyethylene glycol, hexanediol titanate (THX) was obtained. The conversion rate of this reaction was 90%. It was found that the hexanediol was coordinated such that 3.5 molecules were coordinated per atom of titanium. By the heat weight measurement, the content of titanium was 19% as converted to TiO<sub>2</sub>.

#### (2) Preparation of coating liquid, application, and curing

In the same manner as in Example 1(2) and (3), except that 45 parts of THX were used instead of 30 parts of TPE, a CR-39® lens having a cured film of about 3 microns was obtained.

#### (3) Evaluation tests and results

The lens obtained was evaluated in the same manner as in Example 1. The results are shown in Table 1.



#### Examples 4 and 5

In the same manner as in Example 2, except that 150 parts of the following compound were used instead of 160 parts of  $\gamma$ -glycydoxypropylmethoxysilane and the amount of 0.05 N hydrochloric acid was changed from 30 parts to 42 parts, a  
5 coating liquid was prepared, applied and cured. As a result, a lens excellent in appearance was obtained. The lens was tested and evaluated. The results are shown in Table 1.

| Example | Compound and amount (parts)                               |
|---------|---|
| 4       | $\beta$ -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane (150) |
| 5       | $\gamma$ -Glycydoxypropyltrimethoxysilane (150)           |

#### Comparative Example 1

In the same manner as in Example 1, except that the synthesized TPE was not used, a lens excellent in appearance was obtained. The results are shown in Table 1.

#### Comparative Example 2

In the same manner as in Example 1, except that the magnesium perchlorate was not used, a lens excellent in appearance was obtained. The results of evaluation are shown in Table 1.

#### 10 Comparative Example 3

In the same manner as in Example 1, except that 0.05 N hydrochloric acid water was not added, water in the system was removed using a molecular sieve 4A, and 40 parts of diisopropoxybis(acetylacetonate)titanium (Product Name: Atron TAA, manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.) were added, a coating liquid was obtained.

15 In the same manner as in Example, the coating liquid was applied to a CR-39® lens and cured. As a result, a lens with a slight tint of yellow was obtained. The results of evaluation are shown in Table 1.

#### Comparative Example 4

In the same manner as in Example 1, except that 40 parts of tetrabutoxytitanium (Product Name: Atron TBT, manufactured by Nippon Soda Co., Ltd.) were used instead of TPE, a coating liquid was obtained. The coating liquid was turbid, with formation of a white gum-like precipitate. Therefore, application was impossible.

#### Examples 6 to 8

25 Instead of the CR-39 lens, the following materials were shaped into a lens-like

product or a flat plate with a thickness of 1.6 mm. In Example 6, the coating liquid obtained in Example 2 was applied to the formed shaped products. In Example 7, the coating liquid obtained in Example 2 was applied to the above shaped products which had been treated with a primer (Product Name: Primer PC, manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Curing was performed at 100°C for 2 hours.

| Example Nos. | Name of plastics (product name)                    | Manufacturer                                    |
|--------------|--|---|
| 6            | Methyl polymethacrylate (Acrylite <sup>®</sup> )   | Mitsubishi Chemical Corporation                 |
| 7            | Bisphenol-type polycarbonate (LEXAN <sup>®</sup> ) | General Electric Corporation                    |
| 8            | Styrene-TS-26 <sup>®</sup> copolymer               | Tokuyama Corporation<br>Seiko Epson Corporation |

|   | Example No.       |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | Comparative Example |                   |                   |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------------|-------------------|-------------------|
|   | 1                 | 2                 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 1                   | 2                 | 3                 |
| a) Scratch resistance                     | A                 | A                 | A                 | B                 | A                 | B                 | B                 | B                 | A                   | C                 | C                 |
| b) Chemical resistance                    | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Poor                | Good              | Poor              |
| c) Resistance to chemicals and detergents | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good                | Good              | Poor              |
| d) Weatherability                         | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good                | Good              | Good              |
| e) Adhesion                               | 100               | 100               | 100               | 100               | 100               | 98                | 98                | 98                | 100                 | 100               | 100               |
| f) Durability                             | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good                | Poor              | Poor              |
| g) Heat resistance                        | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good                | Poor              | Good              |
| h) Dyeability                             | 35                | 40                | 30                | 35                | 35                | 40                | 40                | 40                | 2                   | 60                | 4                 |
| i) Resistance to hot water                | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good                | Poor              | Poor              |
| j) Impact strength                        | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good              | Good                | Good              | Good              |
| k) Service life of coating composition    | 1 month or longer | 1 month or longer | 1 month or longer | 1 month or longer | 1 month or longer | 1 month or longer | 1 month or longer | 1 month or longer | 6 months            | 1 month or longer | 1 month or longer |

#### [Effect of the Invention]

As described hereinabove, according to the present invention, by using a specific titanium-based compound which is a curable and dyeable essential component and serves as a latent catalyst in combination with a specific magnesium compound as components, it is possible to obtain a coating composition which has a long service life and is capable of forming a dyeable film which is colorless and transparent, excellent in scratch resistance, and therefore can be used advantageously for optical applications. The coating composition according to the present invention can be cured at lower temperatures. When applied to various types of plastics, the coating composition can impart the surface of plastics with a high degree of hardness. Application field of the plastics which has been restricted due to poor resistance to scratches and chemicals will surely be increased. In particular, the coating composition according to the present invention is expected to be used widely in the optical product field due to the transparency. In addition, plastics to which the coating composition according to the present invention is applied can be used in the field of application where inorganic glass or metal materials are not suited. Specifically, the coating composition according to the present invention can be used in new application fields where characteristics of plastics are fully utilized, for example, in application fields where dyeing for fashion and quality, molding into a complicated shape, a sufficient durability to withstand a load and thermal shock, being light in weight but big in size, or the like are required. In other word, the coating composition according to the present invention can be applied to a transmission glass, a construction material, glasses, sunglasses, goggles, a camera lens, an optical-disk material, a camera lens, a large-sized condenser lens, a large-sized condenser lens for analytical instruments, a diffusion lens, an overcoat for light reflex boards, a watch glass, a cover glass, and a display panel board.

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-26637

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)2月5日

C 08 J 7/04  
C 09 D 3/58  
3/82

7446-4F  
6516-4J  
6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全 11 頁)

⑭ 発明の名称 コーティング用組成物及びその調合方法

⑯ 特 願 昭59-147980

⑰ 出 願 昭59(1984)7月17日

⑱ 発 明 者 川 嶋 淳 史

諏訪市大和3丁目3番5号 株式会社諏訪精工舎内

⑲ 出 願 人 株式会社諏訪精工舎

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 最 上 務

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

コーティング用組成物及びその調合方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記の成分 A, B, C および D を必須成分とする  
コーティング用組成物。

A. 一般式 
$$R' - a - \overset{R^2}{\underset{|}{Si}} - X_4 - a - b \quad (\text{式中})$$

R' はエポキシ基を有する有機基、R<sup>2</sup> は、炭素数 1 ~ 4 の炭化水素基、X は、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、アルコシアルコキシ基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わし、a は 1 ~ 3 の整数、b は 0 または 1 であり、a + b は、1、2 または 3 である。) で示されるシラン化合物の 1 種または 2 種以上の加水分解生成物。

B. 粒径 1 ないし 100 ミリミクロンのコロイダルシリカ。

C. 一般式  $(HO-R^3-O)_c T1-X_4-c$  (但し、

(1)

式中 R<sup>3</sup> は、炭素数 3 ~ 16 のアルキレン基または  $\overset{R^4}{\underset{|}{CH}} - OH$  を表わし、R<sup>4</sup> は水



素またはメチル基を表わし、n は 0 ~ 5 である。また、X は前述のとおりであり、0 は 2、3 または 4 である。) で示されるチタンアルコラート。

D. マグネシウムの塩あるいは配位化合物、ハロゲン化物、酸ハロゲン化物、または過酸化ハロゲン化物。

(2) 前記成分 A、B および C は、硬化被膜構成成分中、A は、 
$$R' - a - \overset{R^2}{\underset{|}{Si}} - \frac{a+b}{2} - c$$
 として計算し、

75 重量% から 25 重量%、B は、SiO<sub>2</sub> として計算し、75 重量% から 20 重量%、C は、  $(HO-R^3-O)_c T1 - \frac{a+c}{2}$  として計算し、1 重量

% から 30 重量%、D は 0.01 重量% から 5 重量% を用いることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項記載のコーティング用組成物。

(3) 前記成分 A のエポキシ基が、  基あるいは  基からなることを特徴とする特許

(2)

請求の範囲第1項記載のコーティング用組成物。

(4)前記コーティング用組成物の調合にあたり、先ず、成分AおよびBを、有機溶媒中に、溶解分散させ酸性水溶液により加水分解し、しかる後に成分CおよびDを加えることを特徴とするコーティング用組成物の調合方法。

(5)前記酸性水溶液は、塩酸、硫酸、リン酸または酢酸の希薄水溶液であり、被加水分解基の0.6～3当量倍の水を使用し、得られるコーティング用溶液のpHを5.0～8.5とすることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載のコーティング用組成物の調合方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔技術分野〕

本発明は、透明なプラスチック材料の表面に塗布し熱硬化させることにより、優れた耐擦傷性、耐薬品性、被染色性および耐候性を付与するコーティング用組成物およびその調合方法に関する。

(3)

られており一部商品化されている。しかしこれは、硬化に高温、或いは長時間を必要とし、また、染色が不可能であり汎用的ではない。また特公昭55-29102号には、エポキシ含有有機シランとアルキルトリアルコキシシランまたはテトラアルコキシシランを成分とするコーティング剤が開示されているが、このものは、塗膜の耐薬品性、とりわけ、耐水性に難がある。これらの欠点を改良する為に、我々は、該組成物に、微量の周期律表Ⅳ族の金属ハロゲン化合物、アルコラート等を用いる組成物を提案したが（特開昭58-125764号）塗液寿命と長期の耐水耐久性に問題があることが判明した。また、米国特許第4073967号、4042749号明細書には、反応性シラン化合物とチタン等の金属アルコキシドとの混合物、特公昭57-2735号には、反応性シランとコロイダルシリカおよびアルミニウムの配位化合物からなるコーティング材料が記載されているが、何れも十分な硬さを得る為、塗膜を厚くすると、黄変したり、原料の調合条件により、塗

(5)

#### 〔従来技術〕

現在使用されているプラスチック材料の中で、アクリル系、メタクリル系、ビニル系、ポリカーボネート系、およびアリル系の透明なプラスチック材料は、ガラスに較べ、耐衝撃性、軽量性、加工性、被着色性等の性質が優れている為、レンズ、透過ガラス等、光学用材料として無機ガラスに替って多量に使用されている。しかし、これらは無機ガラスに較べ、耐擦傷性、耐薬品性が劣るという欠点を有する。比較的、耐擦傷性に優れている樹脂として、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂（以後OR-39<sup>®</sup>と呼ぶ）があるが、このものも実用上充分とは言えない。プラスチック材料のこれらの欠点を改良する手段として、ポリシロキサンを含む層を積層することが有効である。すなわち、メチルトリメトキシシランの部分縮合物とコロイダルシリカを組み合わせたもの（特公昭52-39691号、同56-18625号、特開昭56-41266号、同56-42649号、同57-100166号）が知

(4)

液寿命の低下をひきおこす為、原料およびコーティングプロセスの管理が難しいという欠点を有している。

これらの物性を改良する為に、反応性シランとコロイダルシリカおよびある種の有機金属化合物の組合せが良好なものが得られる可能性があり、例えば、特開昭56-104973号にチタン化合物の一例が提案されている。しかし、本発明では、実施例で示される如く、反応性シランは、加水分解する事なく用いる必要がある。そして、その結果、強靱な塗膜を得る為、長時間または高温のキュアリングを余儀なくされる為、プラスチック材料には適しているとはいえない。この場合反応性シランを加水分解できない理由は、反応性シランとコロイダルシリカに組み合わせる化合物が、有機チタン化合物、或いは、有機ジルコニウム化合物の場合に、系中に存在する水分や、空気中の水分の作用により、塗液がゲル化したり得られる塗膜が黄変し、また、更に塗液自体の液寿命も、数時間から2～3日間と短くなる為である。即ち

(6)

、該組合せをプラスチック材料に用いるには、実用性が乏しいと考えられる。

以上のように、プラスチック表面にすぐれた染色性と耐擦傷性を有するコーティング材料としてシラン系化合物と有機チタン系化合物の組み合わせが優れているにも拘らず、有機チタン化合物の塗液中での安定性が乏しい為、該用途に実用化がなされていないのが実情である。

#### 〔目的〕

そこで、これらの問題点を解決し、プラスチック素材の利点である、軽量性、耐衝撃性、被染色性、可とう性に優れ、割れても碎々になって飛び散らない等の性質を損うことなく、しかも、耐擦傷性、耐薬品性、耐水性、耐熱水性、耐熱性、耐候性、および被染色性にすぐれた硬化被膜を与えるコーティング組成物及びその調合方法を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明の目的は、塗液寿命が長く、且つ工程管理、品質管理が容易な、改善された塗膜物性を与えるコーティング用組成物及びその調

(7)

は水素またはメチル基を表わし、 $n$ は0～5である。また、 $x$ は前述のとおりであり、 $c$ は2、3または4である。)で示されるチタンアルコラート、

D、マグネシウムの塩あるいは配位化合物、ハロゲン化物、酸ハロゲン化物、または過酸化ハロゲン化物、からなる組成物とその調合方法である。

即ち、先ず、成分AおよびBを、有機溶媒中に溶解分散させ、酸性水溶液により加水分解し、しかる後に、成分CおよびDを加えることにより調合するものである。

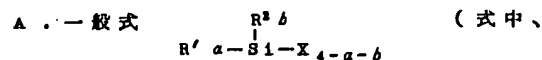
本発明のコーティング用組成物を構成する成分Aであるエポキシ基含有機シラン化合物の例としては、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビス( $\gamma$ -グリシドキシプロピル)ジメトキシシラン、トリス( $\gamma$ -グリシドキシ

(9)

合方法を提供することである。

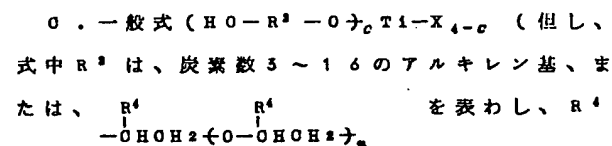
#### 〔概要〕

本発明は、下記の成分A、B、CおよびDを必須成分とするコーティング用組成物およびその調合方法に関するものである。



$R'$ はエポキシ基を有する有機基、 $R^2$ は、炭素数1～4の炭化水素基、 $X$ は、炭素数1～6のアルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、アシルオキシ基またはハロゲンを表わし、 $a$ は1～3の整数、 $b$ は0または1であり、 $a+b$ は、1、2または3である。)で示されるシラン化合物1種または2種以上の加水分解生成物。

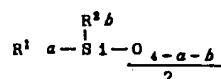
B、粒径1ないし100ミクロンのコロイダルシリカ。



(8)

プロピル)メトキシシラン、 $\beta$ -3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルメチルジメトキシシラン、 $\beta$ -3, 4-エポキシヘキシル)エチルメチルジメトキシシランを挙げることができる。これらのシラン化合物は、1種または2種以上の混合物を用いてもよく、また予め該当する脱離基を加水分解したもの、または一部脱水縮合したものも本質的に同等でありこれらを含んでも差付えない。なお、脱離基として、アルコキシル基の他、アシロキシル基、アミド基、アミノオキシ基、アルコキシアルコキシ基、ビニロキシ基、ケトオキオキシム基等がある。この成分Aは、単独で加水分解してもよいが望ましくは、次に述べる成分Bと混合した後に加水分解する方がよい。

成分Aの使用量は、硬化被膜構成成分中に占める割合が、



(10)



75重量%から25重量%、より好ましくは60重量%から25重量%を用いるとより良い効果が得られる。この成分Aの使用量が75重量%以上であると、塗膜の耐水性が低下し、また25重量%以下であると塗膜にクラックを生じ好ましくない。この成分の機能は、塗膜に弾力性を与え、基材プラスチックとの付着性を向上させるのが主なものである。

成分Bの粒径1ないし100ミリミクロンのコロイダルシリカとは分散媒、例えば水、アルコール系、セロソルブ系分散媒に高分子量無水ケイ酸を分散させたものであり、周知の方法で製造され市販されているものである。本発明の実施にあたっては粒径5ないし40ミリミクロンのものが特に有用である。また、分散媒は、メタノール、エタノール、プロパノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブが特に慣用できる。水分散コロイドの場合には、過剰の水溶性有機溶剤を加える必要がある。

この成分Bの使用量は、硬化被膜構成成分中に

01

酸または酢酸の希薄水溶液で、加水分解基の0.6~3当量倍の水を用いて行う事が望ましい。この加水分解に用いる水の量は、特に限定する必要はないが、加水分解基の当量数の0.6倍以下の水分しか存在しない時は、期待する塗膜物性を得る為に長時間、或いは、高温の加熱を要し好ましいものではなく、また、3倍以上の水分を含む系では次に加える成分Cが、一部不溶化したり、塗液が白濁し所与の物性が低下する事がある為、作業性および品質管理の点で、該範囲である事が望ましい。

成分Cで表わされるチタン化合物は、次の二つのタイプの置換基を有する有機チタン化合物である。一つは、二価アルコールを二個から四個配位したもので、あと一つは、分子量300以下のポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールを二個から四個配位したものである。残る置換基として、未反応脱離基であるハロゲン或いは、低級アルコキシ基が残っていても差障りない。

C成分のうち、チタン残基の二価アルコールの

03

占める割合が75重量%から20重量%、より好ましくは、70重量%から35重量%となるように用いるとよい効果が得られる。この成分の使用量が75重量%以上であると、塗膜にクラックを生じさせる原因となり、20重量%以下であると塗膜の耐水性が低下する。この成分の主な機能は、加熱硬化した塗膜の硬直性、耐湿性、耐薬品性を与えることである。

また、成分Bの分散媒中に占めるシリカ濃度は20~35重量%のものが安定で使用に際し便利である。

また、この他に、気相法で得られるシリカ微粒子も市販されている。この微粒子は、現有技術では、塗液中にうまく分散させる事が出来ないが、成分Bで述べた粒径で、塗液中に分散させる技術が開発されれば、成分Bの替りに使用することは充分可能であろう。

先に述べた成分Aは、この成分Bと混合したのち、アルコール、セロソルブ、ケトン、エステル、エーテル類の溶媒の存在下、塩酸、硫酸、リン

02

例としては、プロパンジオール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、ヘプタンジオール、オクタンジオール、ノナンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、ヘキサデカンジオール等、両末端に水酸基を有する化合物または、一方が二級アルコールであるもの、主鎖が分鎖状のもの等が挙げられる。これらの置換基の数は、置換基の分子量が大きくなり、立体障害が大きくなるにつれて減少する傾向にあり、平均値は2~4である。

この成分の主な機能は、塗液の安定性を高め塗液寿命をのばすとともに、加熱硬化時、比較的低温でシラノールの縮合反応およびエポキシ基の開環反応を促進させる効果を有し、更にあと2つの重要な機能は、硬化塗膜中に組み込まれて、塗膜と基材樹脂との間にすぐれた密着性を生み出す動きと、製品の高付加価値に欠かせない被染色性を付与し、或いは、無機蒸着膜からなる反射防止膜との密着性を向上させるうえでも重要な成分である。

04

この成分Dの使用量は硬化被膜構成成分中に占める割合が  $(HO-R^2-O)_n \cdot T1 - \frac{0.4-c}{2}$  として計算し、1重量%から30重量%、より好ましくは、5重量%から15重量%となるように用いるとよい効果が得られる。この成分の使用量が1重量%以下では目的とする機能が得られず、また、30重量%以上では、塗膜の硬さが不足し耐久性に乏しくなる。

成分Dの加えるマグネシウム化合物は、D成分に補助的に機能して、塗液の安定性を向上し、また加熱硬化時には、シラノール縮合とエポキシ開環反応を促進する機能をもつ潜在触媒として重要である。すなわち、D成分とともに使用することにより常温ではシラノール縮合に伴うゲル化を抑制し、加熱硬化時には、上の反応を加速し、加熱反応時間の短縮と硬化温度の低下を容易にする性質を有するものである。

成分Dの物質の具体例としては、マグネシウムの塩化物、臭化物、沃化物、マグネシウムの塩素

09

耐水性等、目的に応じ、塗膜の物性を変えることにより、有用な塗膜とすることができる。

また、本コーティング用組成物の調合方法は、先に述べたように、適切な溶剤中で、成分AおよびBを混合分散させたのち、所定量の酸性水溶液を、ゆっくり加え、加水分解を行う工程、そして次に、成分DおよびDを攪拌しつつ均一溶液とする工程を経て調合される。ここで、最終的に得られたコーティング用溶液のPHが5.0～8.5となる様な濃度の酸性水溶液を用いる事が必要であり、もしこの範囲を外れると得られる塗膜は十分な硬さが得られない。PHの調節は、本発明で述べる希酸を所定量用いる事により、ほぼ達成できるが、それ以外の調節剤として、蟻酸、シュウ酸、酒石酸等の有機酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム等の塩、グリシン等のアミノ酸等をそのまま、或いはアルコール等に溶かして添加する。

本発明の必須成分以外に、レベリング剤、スリッパ剤としてシリコン系界面活性剤やフッ素系界

09

面活性剤、臭素酸塩、沃素酸塩、マグネシウムの過塩素酸塩、過臭素酸塩あるいはマグネシウムアセテート、マグネシウムアセチルサリシレート、マグネシウムベンゾエート、マグネシウムフォルメート、マグネシウムオキサレート、マグネシウムラテート、マグネシウムサリシレート、マグネシウムステアレート等の有機塩類や、マグネシウムチオシアネート、マグネシウムアセチルアセトネートやアセト酢酸エステルの配位化合物やアルコールや硫酸、リン酸、硝酸の塩が挙げられる。

成分Dの使用量は、塗液中の固形分に対し0.01～5重量%、さらに好ましくは、0.01～2重量%の範囲で使用するとよい。即ち、0.01重量%以下であると効果が充分でなく、また、2重量%以上は、加えても特に効果の上昇はなく、5重量%以上では、硬化膜の黄ばみや硬化不良が発生する為好ましくない。

本発明の必須の構成成分は以上である。そして成分A、BおよびDの組成の割合、および置換基を任意に選択することにより、硬さ、被染色性、

09

面活性剤、また、紫外線吸収剤や高分子安定剤を加える事ができる。また、一般的なシランカップリング剤や、熱硬化性のエポキシ樹脂やメラミン樹脂、ウレタン樹脂やそれらの前駆体を添加して前記必須成分とともに硬化被膜成分を構成することができる。これらシランカップリング剤の例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-クロロプロピルトリメトキシシラン、n-モルフォリノプロピルトリメトキシシラン、n-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、n-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、n-アミノプロピルトリメトキシシラン、β-シアノエチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン等のトリアルコキシシラン、更に、これらの化合物の一つのアルコキシ基がメチル、エチル基であるものが挙げられる。また、このアルコキシ基がアシルオキシ基、アルコキシアルコキシ基のも

09

のも使用出来る。また、エポキシ樹脂とは、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、ビスフェノールA、カテコール等の多価アルコールのグリシジルエーテル類、シュウ酸、ヘキサヒドロフタル酸等の多価カルボン酸のグリシジレステル類、グリシジルメタクリレートを含むオリゴマーやポリマー、ポリオレフィンを酸化して得られるエポキシ化合物等が挙げられる。これらの成分は、適量を添加する事により塗膜の被染色性の度合を加減する事ができる。また、着色剤としての顔料や、アルミ微粉末や磁性体を添加して多機能化も可能である。

本発明で得られたコーティング用組成物は、適切な溶剤で希釈して用いるが、その塗布法としては、周知の如く、スプレー法、ディッピング法、スピンナー法、フローコート法、ロールコート法、ハケ塗り法等により塗布する。また、この膜厚は $1\mu\sim 30\mu$ であることが好ましく、 $1\mu$ 以下の場合、硬さが充分でなく、また $30\mu$ 以上であ

09

98部を加え、溶解させた。液温を $50^{\circ}\text{C}$ に保ち、攪拌下、ポリエチレングリコール $\#200$ (関東化学株式会社、平均分子量 $200$ ) $200$ 部を滴下したのち、加熱し、2時間還流を行った。引き続いてメタノールおよびイソプロパノールを留去させた。更に、室温下、一昼夜熟成を行い、無色透明な液を得た。この液をロータリーエバポレーターにて、減圧下( $1\sim 2\text{mmHg}$ ) $80^{\circ}\text{C}$ で15分間、加熱し、低沸点および未反応テトライソプロピルチタンを回収した。このようにして、やや黄色味を帯びた粘潤な液体 $235$ 部を得た。GPCクロマトグラフおよびガスクロマトグラフ測定の結果、平均分子量は約 $700$ 程度であり、生成イソプロピルアルコールの定量により、置換反応の転化率は $80\%$ であることがわかった。また、熱重量測定により、チタン含量は $10\%$ として $13\%$ であった。この生成物をTPEと呼ぶこととする。

#### (2) 塗液の調合

1Lの三角フラスコ中に攪拌子を入れ、ここに

09

るとクラックを生じ好ましくない。

以上のようにして調合して得られるコーティング用組成物は、ポリカーボネートをはじめとして、ポリスチレン、ポリメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、CR-3<sup>®</sup>、その他スチレンと核置換ハロゲン化ビスフェノール系モノマーとの共重合体、或いはアリル樹脂等、透明なプラスチック材料に適用する事により、その効果を発揮する。

#### (実施例)

実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例中の部は重量部を示す。

#### 実施例 1

(1) ポリエチレングリコール $\#200$ チタネート(TPE)の合成

還流装置および攪拌装置のついたガラス製フラスコ内を乾燥窒素を流しながら充分乾燥させ、続いて、脱水メタノール $100$ 部 テトライソプロポキシチタン(商品名“TPT”日本曹達株式会社)

09

エタノール分散コロイダルシリカ(商品名“オスカル1232”触媒化成工業株式会社)  $400$ 部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン $150$ 部、メチルセロソルブ $200$ 部を加え、攪拌下 $0.05\text{N}$ 塩酸水 $42$ 部を滴下し、 $30$ 分反応させたのち、一昼夜熟成を行った。続いて、先に得たTPEを $50$ 部および、過塩素酸マグネシウム $1.0$ 部を加え溶解させた。この液にシリコン系界面活性剤を少量加えたのち、更に一昼夜熟成したのち、フィルターでろ過を行い、ディッピング用塗液とした。この塗液のPHは、塗液 $1$ 部を $10$ 部の純水に溶解分散させ、PHメーターで測定したところ、 $4.5$ であった。また粘度はB型粘度計(東京計器株式会社)で測定したところ、 $7.5$ センチポイズ( $20^{\circ}\text{C}$ )であった。

#### (2) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液に、アルカリ水で洗浄したCR-3<sup>®</sup>レンズ(商品名“セイコーブラックス”株式会社精工舎製品)にディッピング方式により塗布を行った。この時の引上げ速度は

09

20  $\text{cm}^2/\text{min}$  で行った。このレンズを加熱乾燥炉中80℃で1時間、更に昇温し110℃で1時間キュアを行った。得られたレンズは、外観の異常がなく透明感の優れたものであった。また、この塗膜は表面の反射干渉スペクトルの解析により3  $\mu$  ( $n_d = 1.5$ ) の膜厚を有するものであった。

#### (4) 評価試験と結果

得られたレンズは、次に述べる方法で試験を行い評価した。その結果を第1表に示す。

a) 耐擦傷性：#0000スチールウール（商品名“ボンスター”日本ボンスター株式会社製）を用い1  $\text{kg}$  の荷重で、1  $\text{cm} \times 3 \text{ cm}$  平方の試験ピースの表面を10往復摩擦し、傷のついた程度を目視で次の段階に分けて評価した。

ランクA：上記範囲に全く傷がつかない。

ランクB：上記範囲内に1～10本の傷がつく

ランクC：上記範囲内に10～約50本の傷がつく

ランクD：無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。

44

f) 耐久性：耐久性は本質的に付着性と耐擦傷性の持統であると考え、b)からj)の試験を行ったものについて、a)およびe)の試験を行い、評価を行い、特性の低下しないものを良とした。

g) 耐熱性（冷熱サイクル性）：成形物を80℃の温風中に15分、-5℃の冷所に15分曝すサイクルを5回くり返した後、外観およびe)の試験を行い、塗膜の異常のないものを良とした。

h) 被染色性：分散染料を用い、80℃にて5分間染色を行い、試験レンズの減光率を測定した。染色液は、1  $\text{L}$  の純水に、染色剤（商品名“セイコーブラックスグレーD”錫酸紡精工舎製品）および染色助剤（商品名“セイコーブラックス染色助剤”錫酸紡精工舎製品）を各2  $\text{g}$  ずつ分散溶解させたものを用い、また、減光率は、BPIフォトメーター（BPI O.O. Ltd. 製）を用いた。

i) 耐熱水性：煮沸水中に2時間浸漬後の成形物の外観および塗膜の異常の有無を調べた。

j) 耐衝撃性：眼鏡レンズに関するFDA規格に

45

ランクE：表面についた傷の為、表面の平滑さが損われる

b) 耐水、耐薬品性：水、アルコール、灯油中に48時間浸漬し、その表面状態を調べた。

c) 耐酸、耐洗剤性：0.1N塩酸および5%キッチンハイター（花王石鹼株式会社製）水溶液に12時間浸漬し、表面状態を調べた。

d) 耐候性：キセノンランプによるフェードメーター（スガ試験機株式会社製）に400時間暴露した後の表面状態を調べた。

e) 付着性：塗膜の付着性は、JIS D-0202に準じてクロスカットテープ試験により行った。

即ち、ナイフを用い、試験片表面に1  $\text{mm}$  間隔に切れ目を入れ、1  $\text{mm}$  のマス目を100個形成させる。次に、その上へセロファン粘着テープ（商品名“セロテープ”ニチバン株式会社製）を強くおしつけた後、表面から90°方向へ一気に引っぱり剥離したのち、塗膜が残っているマス目をもって付着性指標とした。

46

準じて行った。即ち、約1.44  $\text{g}$  の鋼球を127  $\text{cm}$  の高さから、レンズ（或いは平板）中心部へ向って自然落下させ、レンズの割れおよび塗膜の異常の有無を調べた。この試験を三回繰り返し、異常の発生のないものを良とした。尚、この時の中心厚は1.6  $\text{mm}$  のものを用いた。

k) 塗液寿命：塗液調合後、適宜、塗布硬化し、a)～k) の試験を行い性能が同一である期間を表示した。

#### 実施例 2

##### (1) 塗液の調合および塗布、硬化

1  $\text{L}$  中の三角フラスコ中に攪拌子を入れ、前述のエタノール分散コロイダルシリカ400部、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン160部およびイソプロパノール200部を加え攪拌しながら、0.05N塩酸水30部を加え、30分反応させたのち、一昼夜熟成した。次に、オクチレンジリコールチタネート（商品名“アトロンTN1-33”日本曹達株式会社製）40部を固形分が折出ししない様に、強攪拌下、30分かけて

47

滴下し、続いてマグネシウムアセチルアセトネート1.0部を加えた。更に、シリコン系界面活性剤を少量加え、液温を40℃に昇温し、2時間攪拌し熟成させたのち、フィルターでろ過し、ディッピング用塗液とした。この液の純水で希釈したPHは4.5であり、また粘度は、ワセチボイズであった。

この塗液は、実施例と同様にしてOR-39<sup>®</sup>レンズに塗布し硬化させた。この膜厚は3μであった。

## (2) 評価試験と結果

このようにして得られたレンズは、実施例1と同様に評価試験を行った。その結果を第1表に示す。

### 実施例 3

#### (1) ヘキサンジオールチタネート (THX) の合成

実施例1の(1)において、ポリエチレングリコール#200を200部のかわりに、ヘキサンジオール118部を用いる事以外は実施例1の(1)と同

と以外は、実施例2と同様に塗液の調合および塗布、硬化を行い、外観の良好なレンズを得た。このレンズを評価試験を行った。その結果を第1表に示す。

| 実施例 | 化合物と使用量 (部)                             |
|-----|---|
| 4   | β-3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン<br>150部 |
| 5   | γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン<br>150部           |

#### 比較例 1

実施例1において、合成したTPBを用いないこと以外は、全く実施例1と同様に行い、外観の良好なレンズを得た。この評価結果を第1表に示す。

(例)

様の手順にて、ヘキサンジオールチタネート (THX) を得た。この反応の収率は90%で、ヘキサンジオールはチタン原子1あたり約35分子配位していることがわかった。また、熱重量測定により、チタン含量はT10%として19%であった。

## (2) 塗液の調整および塗布、硬化

実施例1の(2)において、TPB30部のかわりにTHX45部を用いること以外は実施例1の(2)および(3)と同様にし、約3μの硬化塗膜を有するOR-39<sup>®</sup>レンズを得た。

## (3) 評価試験と結果

このようにして得られたレンズは、実施例1と同様に評価試験を行った。その結果を第1表に示す。

### 実施例 4, 5

実施例2において、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン160部のかわりに、下記の化合物を、各150部使用し、0.05N塩酸水は30部使用するかわりに42部を使用するこ

(例)

す。

#### 比較例 2

実施例1において、過塩素酸マグネシウムを用いないこと以外は、全く実施例1と同様に行い、外観の良好なレンズを得た。この評価結果を第1表に示す。

#### 比較例 3

実施例1において、0.05N塩酸水を加えず、モレキュラーシーブ4Aで系中の水を脱水したのち、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトネート)チタン(商品名"アトロンTAA"日本曹達製)40部を用い、実施例1と同様に、OR-39<sup>®</sup>レンズに塗布し硬化させたところ、やや黄ばんだ外観を呈するレンズが得られた。このレンズの評価試験結果を第1表に示す。

#### 比較例 4

実施例1において、TPBを用いるかわりに、テトラブトキシチタン(商品名"アトロンTBT"日本曹達製)40部を用いたところ、白濁し、白いガム状の沈殿を生じ塗布不能であった。

(例)

## 実施例 6 ~ 8

実施例 2 で得られたコーティング用塗液に用い  
 OR-39<sup>®</sup> レンズのかわりに、下記の材料をレ  
 ンズ状或いは、厚さ 1.6 mm の平板に成形し、実施  
 例 7 および 8 は、プライマ処理（商品名“プライ  
 マー P O ”信越化学<sup>®</sup>製品および処法）を施した  
 ものに塗布し、100℃で2時間硬化させた。

| 実施例<br>No | プラスチック名<br>(商品名)                              | メーカー                        |
|-----------|---|-----------------------------|
| 6         | ポリメタクリル酸メチル<br>(アクリライト <sup>®</sup> )         | 三菱化成 <sup>®</sup>           |
| 7         | ビスフェノール型<br>ポリカーボネート<br>(LEXAN <sup>®</sup> ) | ゼネラル・エレ<br>クトリック Co<br>Ltd  |
| 8         | スチレン・TS-26 <sup>®</sup><br>共重合体               | 徳山曹達 <sup>®</sup><br>樹脂防精工舎 |

第 1 表

| 実施例<br>No | a)<br>耐擦傷性 | b)<br>耐水<br>耐薬品性 | c)<br>耐酸<br>耐洗剤性 | d)<br>耐候性 | e)<br>付着性 | f)<br>耐久性 | g)<br>耐熱性 | h)<br>被染色性 | i)<br>耐熱水性 | j)<br>耐衝撃性 | k)<br>塗液寿命 |
|-----------|------------|------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| 1         | A          | ○                | ○                | ○         | 100       | ○         | ○         | 35         | ○          | ○          | 1ヶ月以上      |
| 2         | A          | ○                | ○                | ○         | 100       | ○         | ○         | 40         | ○          | ○          | 〃          |
| 3         | A          | ○                | ○                | ○         | 100       | ○         | ○         | 30         | ○          | ○          | 〃          |
| 4         | B          | ○                | ○                | ○         | 100       | ○         | ○         | 35         | ○          | ○          | 〃          |
| 5         | A          | ○                | ○                | ○         | 100       | ○         | ○         | 35         | ○          | ○          | 〃          |
| 6         | B          | ○                | ○                | ○         | 98        | ○         | ○         | 40         | ○          | ○          | 〃          |
| 7         | B          | ○                | ○                | ○         | 98        | ○         | ○         | 40         | ○          | ○          | 〃          |
| 8         | B          | ○                | ○                | ○         | 98        | ○         | ○         | 40         | ○          | ○          | 〃          |
| 比較例 1     | A          | ×                | ○                | ○         | 100       | ○         | ○         | 2          | ○          | ○          | 6日         |
| 2         | C          | ○                | ○                | ○         | 100       | ⊗         | ×         | 60         | ×          | ○          | 1ヶ月以上      |
| 3         | C          | ×                | ×                | ○         | 100       | ⊗         | ○         | 4          | ×          | ○          | 1ヶ月以上      |

但し、表中○は良を示し、×は塗膜の異常を示す。

例

例

## 〔効果〕

以上、詳述したように、本発明は、染色可能な硬化必須成分であり、且つ、潜在触媒として機能する特定のチタン系化合物および、特定のマグネシウム化合物をコーティング用組成物の成分として用いることにより、塗液寿命が長く、比較的低温のキュアリングで、光学的用途に適した染色可能な無色透明な耐擦傷性被膜を与える組成物を得ることが可能となった。低温での硬化が可能なるに、このコーティング用組成物を各種プラスチック材料に用いて、その表面を高硬度化することにより、従来、傷つき易く耐薬品性が劣る為に制限されていた用途にプラスチック材料を使用する機会が拡大される事は云うまでもない。特に、本発明の組成物は、その透明感の故に光学用途への応用拡大が期待できる。更に、無機ガラスや金属材料では困難であった使用方法、即ち、染色によるファッション化や高グレード化、複雑な形状への加工、荷重や熱のショックに対する強い耐久性、軽量性に伴う大型化等、プラスチック素材の特性

を生かした新たな用途の拡大が可能となりその利用価値は大きい。即ち、透過用ガラスや構造材料、眼鏡レンズやサングラス、ゴーグル、カメラレンズ、光ディスク材料、カメラレンズ、大型化した集光レンズ或いは分析機器用集光レンズや拡散レンズ、光反射板用保護膜、ウォッチガラスやカバーガラス、ディスプレイパネル板等に応用利用し、大型化、防眩化、カラー化、耐摩耗化等高機能化による効果が期待出来る。

以 上

出願人 株式会社諏訪精工舎

代理人 弁理士 最上

